

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-270190

(43)Date of publication of application : 29.11.1986

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 60-112420

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1985

(72)Inventor : KIMURA KUNIO
YAMADA NOBORU
SANAI SUSUMU
ONO EIJI

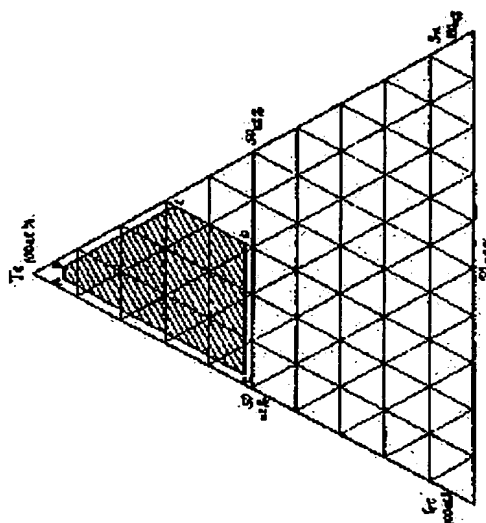
(54) OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an optical information-recording member having excellent characteristics for repeated recording and erasing and favorable stability with time of erasing ratio and ensuring sufficient blackening (erasing) and whitening (recording) through the use of an existing semiconductor laser power, by specifying the atomic ratio of Te, Ge and Sn and concentration of Au in providing a recording layer formed of a composition of a Te-Ge-Sn-Au system.

CONSTITUTION: The figure shows an appropriate range of the recording member constituted of a Te-Ge-Sn-Au system, which comprises a Te-Ge-Sn system, and the Au concentration is 1W40at% in relation to the Te-Ge-Sn composition (the Au concentration corresponds to (n) in the formula $(\text{Te}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_z)_m\text{Au}_n$). The composition (in at%) at point A is Te93Ge5Sn2, that at point B is Te93Ge2Sn5, that at point C is Te68Ge2Sn30, that at point D is Te52Ge18Sn30 and that at point E is Te52Ge46Sn20.

The composition constituting the recording layer lies in the region ABCDE on the diagram for the Te-Ge-Sn ternary system, and the Au concentration in terms of (n) in the formula $(\text{Te}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_z)_m\text{Au}_n$ is in the range of 1W40at%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-270190

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月29日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/247447-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 光学情報記録部材

⑯ 特 願 昭60-112420

⑰ 出 願 昭60(1985)5月24日

⑱ 発 明 者	木 村 邦 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	山 田 昇	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 発 明 者	佐 内 進	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉑ 発 明 者	大 野 鋭 二	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉒ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
㉓ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

光学情報記録部材

2、特許請求の範囲

(1) Te, Ge, Sn の原子数比が第1図の

A (Te₉₃Ge₆Sn₂), B (Te₉₃Ge₂Sn₅),C (Te₆₈Ge₂Sn₃₀), D (Te₅₂Ge₁₈Sn₃₀)E (Te₅₂Ge₄₀Sn₂) 点で囲まれる領域内にあって、Au の濃度 (at %) が (Te_xGe_ySn_z)_mAu_n で表わした場合、1~40 at % であるこ

とを特徴とする光学情報記録部材。

(2) Te, Ge, Sn の原子数比が第2図の

F (Te₉₂Ge₆Sn₃), G (Te₉₂Ge₃Sn₆),H (Te₆₈Ge₃Sn₂₉), I (Te₇₄Ge₂₃Sn₃)

点で囲まれる領域内であって、Au 濃度 n の値が

10~35 at % であることを特徴とする特許請

求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。

(3) Te, Ge, Sn の原子数比が第2図の

H (Te₆₈Ge₃Sn₂₉), J (Te₇₀Ge₁₀Sn₂₀),K (Te₆₈Ge₃Sn₃), L (Te₅₂Ge₄₅Sn₃),M (Te₅₂Ge₁₉Sn₂₉) 点で囲まれる領域内で

あって、Au 濃度 n の値 1~15 at % であること

を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情

報記録部材。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光、熱などを用いて高速かつ、高密度に情報を記録、消去、再生可能な光学情報記録部材に関するものである。

従来の技術

近年、情報量の増大化、記録、再生の高速化、高密度化に伴ない、レーザ光線を利用した光ディスクが注目されている。光ディスクには、一度のみ記録可能な追記型と、記録した信号を消去し何度も使用可能な書き換え可能なものがある。追記型光ディスクには、記録信号を穴あき状態として、再生するものや、凹凸を生成させて再生するものがある。書き換え可能なものとしてはカルコゲン化合物を用いる試みがあり、Te-Ge を初めとして、これに As, S, Si, Se, Sb, Bi などを添加し

た例が知られている。

これに対し、本発明者らは先に、 $T\text{e}-T\text{eO}_2$ のような酸化物を含んだ系の相転移による反射率変化を信号とする方式を提案した。さらに、相転移を利用した書き換え可能な光ディスクとして、 $T\text{e}-T\text{eO}_2$ に対して酸添加物を添加 (Sn , Ge , Bi , In , Pb , 等, Se など) した例がある。これらの記録部材の特徴は、 C/N が高く、耐湿性に対しても優れているという特徴を有している。

発明が解決しようとする問題点

カルコゲン化合物よりなる書き換え可能な情報記録部材は、一般に、記録、消去の繰り返しに対する安定性が悪いといった特徴を有する。この理由は、 $T\text{e}$, Ge の他の添加成分が、数度のくり返しによって、相分離を生じてしまい、初期とくり返し後の膜の構成成分が異なることに帰因すると思われる。消去可能な光ディスクで相転移を利用する場合、通常は、未記録、消去状態を結晶状態とし、記録状態を非晶質とする方法がとられていた。この場合、記録はレーザー光で、一旦、膜

を溶融させ急冷によって非晶質にする訳であるが、現在の半導体レーザーにはパワーの限界があり、できるだけ融点の低い膜が、記録感度が高いことになる。このために、上述したカルコゲン化合物よりなる膜は、記録感度を向上させるために、できるだけ融点の低い組成、すなわち、 $T\text{e}$ が多い膜組成となっている。 $T\text{e}$ が、他の添加成分より多いということは、くり返し特性においてそれだけ相分離が起こり易いことを意味する。したがって融点を下げるために添加した過剰の $T\text{e}$ をいかに固定して動きにくい組成にするかが、くり返し特性や、 C/N , 消去率の経時変動に大きな影響を及ぼすことになる。

酸化物を含んだ記録部材にも、以下に記述する欠点がある。すなわち、消去率が録再消去のくり返しによって低下することである。

書き換え可能な光ディスクは、通常、初期状態を結晶状態とし、記録状態を非晶質として記録を行なう。消去は初期状態と同様に結晶質とする。この記録部材の結晶質-非晶質間の相転移は、レ

ーザー光の熱エネルギー変化によって達成される。すなわち、レーザー光による加熱後、徐冷によって結晶質から非晶質となる。したがって、繰り返しによって、膜は何度も結晶質-非晶質間を往還することになる。この場合、膜に酸化物が存在すると、膜の粘性が高いため、カルコゲン化合物の粘性が少なくなり、膜組成の偏析が顕著になる。さらに、酸化物の存在は膜自体の熱伝導率を低下させて、レーザー光の入射側と反対側の温度差を生じ、膜組成の偏析はより生じやすくなる。こうした理由により、酸化物を含む膜は、消去のくり返しによって次第に劣化するなどの欠点を有していた。

本発明は、酸化物を含む膜のくり返し特性を向上させることを目的とし、さらに、カルコゲン化合物の組成の欠点 (C/N が低い、熱伝導率が低い、耐湿性、耐熱性が悪い、等) を克服したものである。

問題点を解決するための手段

本発明における記録層は、 $T\text{e}-\text{Ge}-\text{Sn}-\text{Au}$ 系の組成物であって、 $T\text{e}$, Ge , Sn の原子数比が第1図のA, B, C, D, Eの点を結んだ領域内にあるとともに、 Au の濃度が1~40 at % である材料により構成される。

作 用

本発明の特徴は、上述した従来組成、 $T\text{e}-\text{Ge}-\text{Sn}$ に Au を添加して過剰の $T\text{e}$ を固定することにある。 Au は $T\text{e}$ と化合物を形成し、 $T\text{e}$ 濃度が50%以上の $\text{Au}-T\text{e}$ 系では、融点が最も高い場合 (AuTe_2) でも 464°C である。この温度は他の $T\text{e}-\text{Ge}$, $T\text{e}-\text{Sn}$, などと比較しても 300°C 以上も低い。したがって、 Au の添加は、 $T\text{e}$ と母材とする膜の融点を上昇させることなしに、過剰な $T\text{e}$ を固定することが可能となる。

実 施 例

本発明は、 $T\text{e}-\text{Ge}-\text{Sn}-\text{Au}$ より構成される。本発明において $T\text{e}$ は他の元素と結合した状態で記録前後によって光学的濃度変化を呈する母材である。 Ge は $T\text{e}$ との濃度比によって非晶質結晶間

の転移を促進する。すなわち、Ge濃度が低い領域では、Teのみでは安定に存在させるが、濃度が低いと安定となるため、一旦結晶質化させることが困難となる。これは、50 at %以下であるので、非晶質性を増大させることに容易である。Snは、Geと同様であるが、非晶質性を増大させる領域は狭く、結晶化を促進する。すなわち、Teに対しての作用は似ていて、非晶質性が增大したりする。GeとSnは結晶質として安定になるため、結晶質への転移は容易となるが、非晶質化が難しくなる。したがって、こうした材料は、レーザーパワーが強く、膜を充分に溶解させることが可能であれば、消去可能な材料として利用することは可能である。現

在、我々が実用上入手できる半導体レーザーは、波長が830 nmでパワーは30 mW程度であり、Te, Ge, Snの量論に近い組成(TeGe, TeSn)を溶解させることは困難である。(融度が800℃程度) Te-Ge-Snで記録、消去可能な領域は、Teが非常に多い領域(80 at %以上)にあるが、この領域の組成は転移温度が低く、熱的に不安定であること、Teが過剰なため、くり返しによって、TeとTeGeあるいはTeSnに膜が相分離を起こしやすいことなどの欠点を有している。

本発明のAuは、この過剰のTeをAuTe₂として安定化させる働きを有する。AuはTeとの合金系ではTeが50 at %以上では、融点が464℃以下で、Auを添加してもTeの融点が451℃なので、融点を上昇させることはない。そのため、Auを添加した膜は現行の半導体レーザーパワーでも充分に溶解させることが可能である。しかも熱的に不安定な過剰TeをTe₂Auとして結合させているため、熱的に安定で、かつ、記録、消

去の繰り返しに耐える。また、AuはTeと結合した残りの過剰Teを安定化させる。必要なAu濃度はTe/Geの濃度が高い。また、Ge-Sn-Auより構造的に安定であることを示した。図はTe-Ge-Sn-Auの組成を示しているが、Au濃度は第1図のSn組成に対し、1～40 at %の範囲内にある。また、Ge-Sn-Auの組成を示した図は、(Te_xGe_ySn_z)_mAu_nで示した場合、nの値として1～40 at %の範囲内にある。線ABよりTeが多い場合、必然的にGe濃度は少なくなり非晶質化が困難となる。また、Ge-Sn濃度が低い場合、非晶質から結晶質への転移温度も低い。線BCより、Geが低い場合も、線ABよりTeが多い場合と同様に、転移温度が低い。また、結晶質から非晶質への変遷に対する傾向は、Teが多い場合よりも良好である。しかし、実用的な観点からは、充分な結晶から非晶質への相転移が得られない。線CDよりSn濃度が多い場合、Snの添加は結晶質化を促進するので、非晶質化が困難となる。また、非晶質から結晶質への転移温度も低く、熱的な安定性に乏しい。線DEよりTeが少ない場合、この領域は、TeとGe, Snが化学的量論量に近い結晶として安定なGeTe, SnTeを形成するので、非晶質化が困難となる。また、この領域は、過剰なTeがほとんどないので、添加するAu濃度も少ない。逆にいえば、Au

DE点で囲まれた範囲内にあって、かつ、Au濃度が式(Te_xGe_ySn_z)_mAu_nで表わした場合、nの値として1～40 at %の範囲内にある。線ABよりTeが多い場合、必然的にGe濃度は少なくなり非晶質化が困難となる。また、Ge-Sn濃度が低い場合、非晶質から結晶質への転移温度も低い。線BCより、Geが低い場合も、線ABよりTeが多い場合と同様に、転移温度が低い。また、結晶質から非晶質への変遷に対する傾向は、Teが多い場合よりも良好である。しかし、実用的な観点からは、充分な結晶から非晶質への相転移が得られない。線CDよりSn濃度が多い場合、Snの添加は結晶質化を促進するので、非晶質化が困難となる。また、非晶質から結晶質への転移温度も低く、熱的な安定性に乏しい。線DEよりTeが少ない場合、この領域は、TeとGe, Snが化学的量論量に近い結晶として安定なGeTe, SnTeを形成するので、非晶質化が困難となる。また、この領域は、過剰なTeがほとんどないので、添加するAu濃度も少ない。逆にいえば、Au

もの
るも
は、
蒸着
着て
ース
て第
本
学術
録と
以
失
4
T₀、
した
空
rp
ーフ
Au
第1

ズを
上7
レー
40
00
緩が
の5
分
を6
ない
の2
の5
0.5
と
場
速
か
動
質
の

3を湿度より保護す
保護層の材質、膜厚
る。記録膜3は、
て形成される。蒸
に蒸着可能な4ソ
ーを作成できるの
保護層2、4の光
ら、記録部と未記
る値とする。
述する。

蒸着機を用いて
のソースから蒸着
ラスで、蒸着は真
空転速度、160
0Aとした。各ソ
のT₀、Ge、Sn、
ため、変化させた。
着の速度より換算

と、サンプル片を
を用いて行なった。
4mm、パルス巾
mW/mm² 波長は
、試験片を比較的、
非品質から結品質)
く、かつ未記録部
が充分大きいもの
させても、黒化し
スト比が小さいも
間に位置する。こ
可能な黒化特性は

、白化特性を観る
その上を試験片を
り、白化(結品質
が◎のものは、移
とし、しかも非品
スト比が大きいも
ものを示している。

した値であるが、代表的な組成をX線マイクロア
ナライザー(XMA)で行なったところ、仕込値
とほぼ同様の定量結果が得られた。したがって、
表中の仕込み組成は、膜中でも同じと思われる。

上記製法によって作成された試験片の評価方法
を以下に記す。

(転移温度)

転移温度とは、蒸着直後の非品質状態の膜が熱
によって結晶状態になる開始温度を意味する。
測定は、膜の透過率の測定が可能な装置を用い、
ヒーターにより試験片の温度を昇温速度1℃/分
で上昇させた場合の透過率が減少を開始する温度
とした。

転移温度が高いことは、膜が熱的に安定である
ことを意味する。

(黒化、白化特性)

黒化特性とは、非品質から結品質への変態に対
しての転移速度を示したもので、白化特性は結晶
質から非品質の転移速度を示したものである。

測定は、φ8mmのガラス片上の記録膜に、レン

○と△は、◎と×の中間に位置する。

上述した表現によれば、黒化、白化特性とも非
常にすぐれている場合は、◎、◎となるが、実際
問題としては同じ移動速度で、どちらも◎となる
ことはあり得ず、望ましい材料としては、◎、○
あるいは◎、△と、多少黒化特性が優れているも
のである。

第1表に、本発明の範囲で作成した膜の転移温
度と、黒化、白化特性の結果を示す。第4図には、
第1表に対応する、T₀-Ge-Sn系の三角図を示す。

試料	組成
A	(Te ₈₅ Ge ₁₀ Sn ₅) ₇₁
B	(Te ₈₅ Ge ₅ Sn ₁₀) ₇₁
C	(Te ₈₀ Ge ₁₅ Sn ₅) ₇₁
D	(Te ₈₀ Ge ₁₀ Sn ₁₀) ₇₁
E	(Te ₈₀ Ge ₅ Sn ₁₅) ₇₁
F	(Te ₇₅ Ge ₁₅ Sn ₁₀) ₇₁
G	(Te ₇₅ Ge ₁₀ Sn ₁₅) ₇₁
H	(Te ₆₅ Ge ₂₅ Sn ₁₀) ₇₁
I	(Te ₆₅ Ge ₁₇ Sn ₁₈) ₇₁
J	(Te ₆₅ Ge ₁₀ Sn ₂₅) ₇₁
K	(Te ₆₀ Ge ₃₃ Sn ₇) ₇₁
L	(Te ₆₀ Ge ₂₅ Sn ₁₅) ₇₁
M	(Te ₆₀ Ge ₁₅ Sn ₂₅) ₇₁

黒化・白化特性	
黒化特性	白化特性
◎	X~△
◎	X~△
◎	△
△	△
◎	X~△
◎	△
△	△
◎	△
◎	◎
◎	◎
◎	◎
○	○
△	△

1	(Te ₈₅ Ge ₁₀ Sn ₅) ₇₂ Au ₂₈	125	○	○
2	(Te ₈₅ Ge ₅ Sn ₁₀) ₇₂ Au ₂₈	115	◎	○
3	(Te ₈₀ Ge ₁₅ Sn ₅) ₇₅ Au ₂₅	140	○	◎
4	(Te ₈₀ Ge ₁₀ Sn ₁₀) ₇₅ Au ₂₅	130	○~◎	○
5	(Te ₈₀ Ge ₅ Sn ₁₅) ₇₅ Au ₂₅	125	◎	○
6	(Te ₇₅ Ge ₁₅ Sn ₁₀) ₈₀ Au ₂₀	160	○	◎
7	(Te ₇₅ Ge ₁₀ Sn ₁₅) ₈₀ Au ₂₀	160	○	△
8	(Te ₆₅ Ge ₂₅ Sn ₁₀) ₉₀ Au ₁₀	170	△	△
9	(Te ₆₅ Ge ₁₇ Sn ₁₈) ₉₀ Au ₁₀	160	○	△
10	(Te ₆₅ Ge ₁₀ Sn ₂₅) ₉₀ Au ₁₀	155	◎	△
11	(Te ₆₀ Ge ₃₃ Sn ₇) ₉₅ Au ₅	190	○	X~△
12	(Te ₆₀ Ge ₂₅ Sn ₁₅) ₉₅ Au ₅	180	○	△
13	(Te ₆₀ Ge ₁₅ Sn ₂₅) ₉₅ Au ₅	165	○	△
14	(Te ₅₅ Ge ₃₈ Sn ₇) ₉₈ Au ₂	200	◎	X~△
15	(Te ₅₅ Ge ₃₀ Sn ₁₅) ₉₈ Au ₂	195	○	△
16	(Te ₅₅ Ge ₂₀ Sn ₂₅) ₉₈ Au ₂	190	○	△

内
白
る
状
消

一
す
第
を
4
第
A

本発明の範囲
化特性が×か、
の範囲内にあ
る状態と結晶
の書き込み、

で、Te-Ge
依存性に対

領域からは
(Sn₁₀)点
からは、第
選択した。

(Ge₇Sn₂)_m

新 2 表

試料	組成	Au濃度 (at%)	転移温度 (℃)	黒化・白化特性	
				黒化特性	白化特性
17	(Te ₈₀ Ge ₁₀ Sn ₁₀) ₇₂ Au ₂₈	8	85	△	○
18		10	100	○	△
19		15	110	○	△
20		20	120	○~◎	○
4		25	130	○~◎	○
21		30	135	◎	○
22		35	140	○	◎
23		37	150	△	◎

X	△
◎	X-△
180	185
0.8	17
4 N	30

第2表の結果より明らかなように、第2図のF G H Iで囲まれた領域にある場合のAu濃度は、10 at %から35 at %にある場合、黒化、白化特性が○、△より○、◎と良好である。

第2図のH J K L Mで囲まれた領域にある場合のAu濃度は、1～15 at %である。1 at %以下(底24)は白化せず、書き換え可能な記録部材とはならない。底24は本発明の範囲外で、参考例である。Au濃度が15 at %以上の場合、(底30)は、黒化特性がX～△で、一応黒化が化能ではあるが、実用的には困難である。したがって、H J K L Mで囲まれた領域にある場合のAu濃度は1～15 at %である。

実施例3

基材として、1.2 t × φ 200 mmのポリカーボネート樹脂基材を用い、記録膜として、実施例2の底21 ($(Te_{80}Ge_{10}Sn_{10})_{70}Au_{30}$)の薄膜と、底26の薄膜を形成して2種類の光ディスクを試作し評価した。

各記録薄膜の形成方法は、実施例1と同様である

が、
を
A
こ
ワ
ザ
長
化
配
で
と
で
一
ミ
ミ
寿
た。
試
件
み

として、ZnS
度も1800
記録、消去バ
し、記録レー
レーザービーム
円状とし白
なった。なお、
周速は5 m/s
率は-53 dB
で、消去率は
ディスクを用いて、
下で行なっ
き、上記条
の経時変化を
よ-0.5 dB

で、消去率の低下は1 dBであった。

実施例5

実施例3における底21と底26の光ディスクの記録、消去の繰り返し特性を評価した。10万回記録、消去を繰り返した後のC/Nの低下は、底21で-2 dB、底26で-1 dB、消去率の低下はそれぞれ、1 dB、0.5 dBであった。

実施例6

実施例3において、底21の光ディスクを、耐熱層として、 GeO_2 とSiCを用い、それぞれレーザー入射光側の膜厚を800 Åとし記録膜の形成後、さらに、各々、1900 Å蒸着し、試料とした。これらのディスクのC/Nは GeO_2 で、54 dB、SiCで52 dBで、消去率は各々、-48 dB、-50 dBであった。さらに実施例4の寿命試験を行なったところ、1ヶ月経過後、 GeO_2 を用いた場合のC/Nの低下は-3 dBで、SiCは-0.8 dBであった。

実施例7

例1の底5の光
ZnSを用いた。
A、記録層を
50Åとした。
で消去率は
ける繰り返し試
C/Nの低下

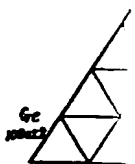
の範囲を示す組成図、第2図は第1図の組成を、
さらに限定した範囲を示す組成図、第3図は本発
明の光学情報記録部材の一実施例における構成を
示した断面図、第4図は本発明の実施例1、2に
おける各試料の組成を示した組成図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

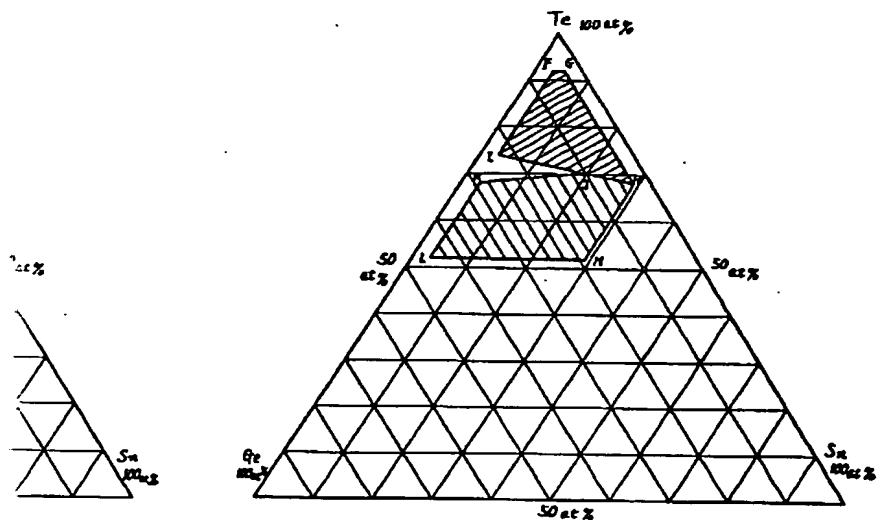
u 記録膜は、Au
り結晶化、非晶
、消去の繰り返
りも少ないとい
りにも安定であ
るので現行の半
去)、白化
て優れた光学
るものである。

記録部材の組成

第 1 図



第 2 図



第 4 図

第 3 図



- 5. 基板
- 4. 保護層
- 3. 記録膜
- 2. 保護層
- 1. 基板

